

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157830

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 21/00 | L B F | 8218-4 J | | |
| 7/00 | L B F | 8218-4 J | | |
| 51/08 | L L T | 7142-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-317890 | (71)出願人 | 000226666 日信化学工業株式会社 福井県武生市北府2丁目17番33号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)11月2日 | (72)発明者 | 大島 宏之 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平4-280827 | (72)発明者 | 奥田 治和 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内 |
| (32)優先日 | 平4(1992)9月25日 | (72)発明者 | 内田 啓一 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内 |
| (33)優先権主張国 | 日本(JP) | (74)代理人 | 弁理士 山本 亮一 (外1名) |

(54)【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性に優れたゴム成形品を与える新規なゴム組成物を提供する。

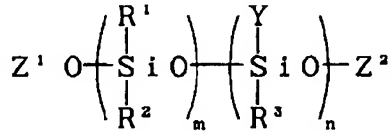
【構成】 合成ゴム及び／又は天然ゴムに、ポリオルガノシロキサンに(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸エステルとこれと共重合可能な単量体との混合物をグラフト共重合してなる特定範囲内のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを特定範囲量配合したことを特徴とする。

1

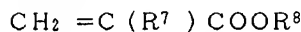
【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 合成ゴム及び／又は天然ゴム 100重量部に対し(2) 一般式1

【化1】



[式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は独立に炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基を表し、 Y はラジカル反応性基又は $-SH$ 基をもつ有機基を表し、 Z^1 及び Z^2 は独立に水素原子、低級アルキル基又は式 $-SiR^4R^5R^6$ (R^4 、 R^5 及び R^6 は独立に炭素数1～20の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基又はラジカル反応性基もしくは $-SH$ 基をもつ有機基を表す。)で示される基を表し、 m は10,000以下の正の整数、 n は1以上の整数であり、シロキサン鎖に分岐があってもよい。]で示されるポリオルガノシロキサンと一般式2



(式中の R^7 は水素原子又はメチル基を表し、 R^8 はアルキル基、アルコキシ置換アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。)で示される(メタ)アクリル酸エステル又はこの(メタ)アクリル酸エステル70重量%以上と共重合可能な単量体30重量%以下との混合物とを重量比 5:95ないし95:5 の割合でグラフト共重合してなるアクリル変性ポリオルガノシロキサンを少なくとも0.1重量部配合したことを特徴とするゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、合成ゴム又は天然ゴム組成物、特に特定のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを配合することを特徴とし、摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性に優れたゴムを与えるゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゴムは一般に、いわゆるゴム弾性を有し伸長性、復元性、反撓弾性、引裂強さ、屈曲性等に優れた反面、加硫の程度によっては粘着性を有し、このため摺動性、耐摩耗性に劣る欠点がある。さらに主鎖部分に炭素-炭素二重結合を多く含むゴムは耐候性、耐オゾン性、耐熱性も劣るという欠点がある。例えば、主鎖部分に二重結合を含有しないエチレン-プロピレン系ゴムは耐候性、耐オゾン性、耐熱性、加工性に優れているため、ガラスズンや窓枠に使用されてきたが、摺動性に劣るためガラス摺動部位に植毛加工したり(特開平2-20424号公報参照)、ウレタン滑性層を形成させたり(特開平3-161329号公報参照)する必要があり、そのため工程が長くなり生産性が良くない等の問題点があった。さら

2

に、二重結合を多く含むゴム、例えばスチレン-ブタジエンゴムは耐寒性、加工性に優れているが、摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性が良くないし、アクリロニトリル-ブタジエンゴムは耐油性に優れているが、摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性が良くない等、個々のゴムに応じて摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性の点で改良すべき問題点があった。

【0003】

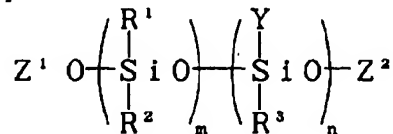
【発明が解決しようとする課題】前記のような状況から、本発明は摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性に優れたゴム組成物を提供しようとしてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題を解決するため鋭意検討の結果、特定のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを配合すれば目的が達成されることを見出して本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明は前記の課題を解決したものであり、これは(1) 合成ゴム及び／又は天然ゴム 100重量部に対し(2) 一般式1

【化2】



[式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は独立に炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基を表し、 Y はラジカル反応性基又は $-SH$ 基をもつ有機基を表し、 Z^1 及び Z^2 は独立に水素原子、低級アルキル基又は式 $-SiR^4R^5R^6$ (R^4 、 R^5 及び R^6 は独立に炭素数1～20の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基又はラジカル反応性基もしくは $-SH$ 基をもつ有機基を表す。)で示される基を表し、 m は10,000以下の正の整数、 n は1以上の整数であり、シロキサン鎖に分岐があってもよい。]で示されるポリオルガノシロキサンと

一般式2



(式中の R^7 は水素原子又はメチル基を表し、 R^8 はアルキル基、アルコキシ置換アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。)で示される(メタ)アクリル酸エステル又はこの(メタ)アクリル酸エステル70重量%以上と共重合可能な単量体30重量%以下との混合物とを重量比 5:95ないし95:5 の割合でグラフト共重合してなるアクリル変性ポリオルガノシロキサンを少なくとも0.1重量部配合したことを特徴とするゴム組成物、を要旨とするものである。

【0006】以下に本発明について詳しく説明する。本発明の組成物を構成する(1)成分は合成ゴム及び／又

は天然ゴムであって、この合成ゴムとしては従来より知られている各種ゴム、例えばスチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、クロロプレングム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリル酸エステルゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、クロロスホン化ポリエチレングム、塩素化ポリエチレングム、フッ素ゴム、エピクロルヒドリンゴム等を挙げることができる。これらの合成ゴムあるいは天然ゴムは必要に応じて2種以上を併用することができる。

【0007】本発明で使用するアクリル変性ポリオルガノシロキサン製造には、原料として前記一般式1で示されるポリオルガノシロキサンを用いる。一般式1中の R^1 、 R^2 、 R^3 は独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基で例示される炭素数1~20の1価の炭化水素基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の少なくとも1つをハロゲン原子で置換した基を表す。 Y はビニル基、アリル基、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル基で例示されるラジカル反応性基、又は γ -メルカプトプロピル基で例示される-SH基含有有機基を表す。 Z^1 、 Z^2 は独立に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基、又は式-Si R^4 R^5 R^6 (R^4 、 R^5 、 R^6 は独立に R^1 ~ R^3 で例示された炭素数1~20の1価の炭化水素基もしくは炭素数1~20の1価のハロゲン化炭化水素基、又は Y で例示されたラジカル反応性基もしくは-SH基をもつ有機基を表す。)で示されるトリオルガノシリル基を表す。 m は10,000以下の正の整数を表し、 n は1以上の整数を表す。なお、1分子中で、 R^1 ~ R^6 、 Y の各々は同一でも異なるものがある。

【0008】このようなポリオルガノシロキサンは公知の方法により製造することができる。例えば、前記の基を有する鎖状や環状の低分子量ポリオルガノシロキサンとかアルコキシシランを用いて、加水分解や重合、平衡化の手段を組合せて製造することができる。加水分解や重合、平衡化は公知の技術により水中に乳化分散した状態でも行うことができる。 m 、 n は前記のとおりであるが、ポリオルガノシロキサンあるいはこれと(メタ)アクリル酸エステル系単量体とのグラフト共重合物の特性からみて $500 < m < 8,000$ 、 $1 < n < 500$ の範囲にあるのが好ましく、これには原料配合等の公知の方法により調整すればよい。なお、シロキサン鎖に若干の分岐があってもよい。

【0009】また、別の原料である一般式2で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル

(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等のアリール(メタ)アクリレートが例示され、これらのうちの1種のみ又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0010】この(メタ)アクリル酸エステルはこれと共重合可能な他の単量体の1種又は2種以上と混合して用いることができる。ただし、特性上(メタ)アクリル酸エステルが70重量%以上、これと共重合可能な他の単量体が30重量%以下であることが好ましい。共重合可能な他の単量体としては、多官能又は単官能エチレン性不飽和単量体が挙げられる。

【0011】多官能エチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド及び不飽和アミドのアルキロール又はアルコキシアルキル化物、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルアリルエーテル等のオキシラン基含有不飽和単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ基含有不飽和単量体、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和単量体、(メタ)アクリル酸のエチレンオキシドやプロピレンオキシド付加物等のポリアルキレンオキシド基含有不飽和単量体、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多価アルコールと(メタ)アクリル酸との完全エステル、さらにはアリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等が例示される。

【0012】一方、単官能エチレン性不飽和単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が例示される。

【0013】前記のポリオルガノシロキサンと、(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸エステ

ルとこれと共重合可能な他の単量体の混合物とを用いて、グラフト共重合によりアクリル変性ポリオルガノシロキサンを製造するに際しては、ポリオルガノシロキサン：（メタ）アクリル酸エステル等の単量体全量の重量比を5：95ないし95：5とする。ポリオルガノシロキサンが多過ぎるとゴムとの相溶性が悪くなり外観を損なうし、少な過ぎると摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性向上効果が不足する。

【0014】グラフト共重合は公知の技術により行うことができる。例えば、ポリオルガノシロキサンと（メタ）アクリル酸エステル又はこれと他の単量体の混合物を水中に乳化分散し、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させればグラフト共重合が起こる。この方法で用いる乳化剤やラジカル重合開始剤は乳化重合用として公知のものでよい。重合終了後、塩析、濾過、水洗、乾燥によりグラフト共重合体であるアクリル変性ポリオルガノシロキサンを得る。なお、この乳化グラフト共重合法においては、前記のようにポリオルガノシロキサンを水中に乳化分散した状態で製造すれば、得られたポリオルガノシロキサンの乳化液をそのままグラフト共重合原料として用いることができる。

【0015】アクリル変性ポリオルガノシロキサンの配合量は合成ゴム及び／又は天然ゴム100重量部に対し0.1重量部以上とするが、好ましくは0.5～50重量部、より好ましくは0.5～40重量部である。この量が0.1重量部未満では組成物から得られる成形体は摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性向上効果が少なく、本発明の効果が十分に発揮されない。なお、50重量部を超えると、その量の割には効果の向上が認められがたい傾向にある。

【0016】本発明の組成物には（1）成分の種類に応じて通常用いられている加硫剤、加硫促進剤、その他の加硫助剤を添加し混合することによって加硫が可能となる。さらに所望により本発明の目的を損なわない範囲で、通常のゴム配合において添加される各種添加剤、例えば充填剤、老化防止剤、可塑剤、プロセスオイル、着色剤、発泡剤などを添加することができる。

*【0017】本発明の組成物の調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法、例えば前記（1）、

（2）成分及び各種添加成分（但し、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤を除く）をそれぞれ所定の割合で用い、配合成分をミキシングロール、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練機を用いて均一に混練することにより配合物を調製することができる。

【0018】さらに、このようにして得られた配合物に加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤を上記混練機を用いて均一に混和後、常用の押出成形機、射出成形機、加圧成形機などを用いて所望の形状に適宜成形加硫することができる。成形加硫条件は前記（2）成分を配合することなく処方された組成物の場合と同様の条件として特に問題はない。

【0019】

【実施例】本発明を実施例に基づき具体的に説明する。なお、例中の部はすべて重量部を、％は重量％を表す。（ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造）オクタメチルシクロテトラシロキサン1500部、メタクリロキシプロピルメチルシロキサン1.2部及び純水1500部を混合し、これにラウリル硫酸ナトリウム15部、ドデシルベンゼンスルホン酸10部を添加してからホモミキサーで攪拌して乳化したのち、圧力3000psiのホモジナイザーに2回通し安定なエマルジョンを作った。ついで、これを70℃で12時間加熱後、25℃まで冷却して24時間熟成したのち、炭酸ナトリウムを用いてこのエマルジョンのpHを7に調整し、4時間窒素ガスを吹き込んでから水蒸気蒸留して揮発性のシロキサンを留去し、つぎに純水を加えて不揮発分を45％に調整して、メタクリル基0.03モル％を含有するポリオルガノシロキサンエマルジョン（以下これをE-1と略記する）が得られた。

【0020】また、表1に示すようにシロキサンの種類、量及び熟成条件を変えた以外はE-1の場合と同様にしてポリオルガノシロキサンエマルジョンE-2～E-4を得た。

【0021】

【表1】

| ポリオルガノシロキサン エマルジョンNo. | | E-1 | E-2 | E-3 | E-4 |
|--------------------------|-------------------------|--------------|------|------------|------------|
| シ ロ キ サ ン | オクタメチル シクロテトラシロキサン | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 |
| | メタクリロキシプロピル メチルシロキサン | 1.2 | — | — | — |
| | メルカプトプロピル メチルシロキサン | — | 98.4 | — | — |
| | アクリロキシプロピル メチルシロキサン | — | — | 35 | — |
| | ビニルメチルシロキサン | — | — | — | 17.5 |
| 熟 成 条 件 | | 25℃× 24時間 | 同 左 | 15℃× 3日 | 10℃× 3日 |

【0022】(アクリル変性ポリオルガノシロキサン
の製造) 攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、上記で得たポリオルガノシロキサンエマルジョンE-1の1110部(ポリオルガノシロキサン分 500部)と純水1053部を仕込み、窒素ガス気流下に器内を10℃に調整したのち、 α -ブチルヒドロパーオキサイド 1.0部、 α -アスコルビン酸 0.5部、硫酸第1鉄7水和物 0.002部を加え、ついで器内温度を30℃に保ちながら、メチルメタクリレート 210部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート 4.5部の混合物を3時間かけて滴下し、滴下終了後さらに1時間攪拌を続けて反応を完結させた。得られた共重合エマルジョン(以下これをP-1と略記)は固形分濃度30%であった。ついで、このエマルジョン1000部を攪拌機付きの容器に仕込み60℃に加*

* 熱し、ここに硫酸ナトリウム92部を純水 563部に溶解した溶液を加えてアクリル変性ポリオルガノシロキサンを析出させ、ろ過・水洗を繰り返してから60℃で乾燥してアクリル変性ポリオルガノシロキサン(以下これをG-1と略記)を得た。

【0023】同様にして表2に示されるポリオルガノシロキサンエマルジョン及び(メタ)アクリル系単量体の種類、量で共重合してエマルジョンP-2～P-6を得た。ついでこのエマルジョンを同様にして析出、ろ過・水洗、乾燥処理してアクリル変性ポリオルガノシロキサンG-2～G-6を得た。

【0024】

【表2】

| アクリル変性ポリオルガノシロキサンエマルジョン | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 | P-5 | P-6 |
|-------------------------|---------------|--------------|----------------|---------------|--------------|--------------|
| ポリオルガノシロキサンエマルジョン | | | | | | |
| E-1 | 1110 (500) | 793 (357) | - | - | - | - |
| E-2 | - | - | 477 (214.5) | - | - | - |
| E-3 | - | - | - | 1110 (500) | 793 (357) | - |
| E-4 | - | - | - | - | - | 793 (357) |
| グラフト共重合用単量体 | | | | | | |
| メチルメタクリレート | 210 | 332 | 343 | 212 | 285 | 282 |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 4.5 | - | 10 | - | - | - |
| エチルアクリレート | - | - | 147 | - | - | 71 |
| ブチルアクリレート | - | - | - | - | 36 | - |
| メタクリル 酸 | - | 7 | - | - | - | - |
| アクリル酸 | - | - | - | 2.5 | - | - |
| グリシジルメタクリレート | - | - | - | - | - | 4 |
| α -メチルスチレン | - | 18 | - | - | - | - |
| アクリロニトリル | - | - | - | - | 36 | - |
| ポリオルガノシロキサン／グラフト用単量体重量比 | 7/3 | 5/5 | 3/7 | 7/3 | 5/5 | 5/5 |
| 相当するアクリル変性ポリオルガノシロキサン | G-1 | G-2 | G-3 | G-4 | G-5 | G-6 |

表中の数値は配合部数、()内はポリオルガノシロキサン分

【0025】実施例1

※石油化学社製、商品名) 100部に対し、ステアリン酸をエチレン-プロピレン系ゴム(EPT#3045、三井※50 1部、老化防止剤(イルガノックス#1010、チバガ

イギー社製、商品名)を1部、酸化亜鉛を5部、HAFカーボンを60部、パラフィン系プロセスオイルを20部、アクリル変性ポリオルガノシロキサンG-1を2部配合して加圧ニーダーで充分混練後、これを8インチロール上で加硫促進剤(ノクセラーTS、大内新興社製、商品名)1.5部、加硫促進剤(アクセルM、川口化学社製、商品名)0.5部及びバイオウ1.5部と均一に混練し、ロールシート成形物を作成し、次いで160℃で30分間加圧加硫し2mm厚の加硫シートを作成した。この加硫シートについてJIS K-6301の測定方法に準じて加硫物性を測定し、その表面状態を目視及び感触で評価したあと、さらにこのシートの表面をサンドペーパーAA-180で研磨後、摩擦試験機ヘイドン14(新東科学社製、商品名)を用い、10φ SUS鋼球、荷重50g、引張速度100mm/分の条件で静・動摩擦係数を測定した。*

*結果は表3に示すとおりであった。

【0026】実施例2～5

表3に示す各種のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを同表に示す配合量に従って配合した以外は実施例1と同様にして加硫シートを作成し、その加硫物性、静・動摩擦係数についても同様にして評価し結果を表3に示した。

【0027】比較例1

アクリル変性ポリオルガノシロキサンを添加しなかった以外は実施例1と同様にして加硫シートを作成し、その加硫物性、静・動摩擦係数についても同様にして評価し結果を表3に示した。

【0028】

【表3】

| | | 実 施 例 | | | | | 比較例1 |
|---|----------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| アクリル変性ポリオルガノシロキサン 配合種 | | G-1 | G-1 | G-1 | G-2 | G-3 | — |
| アクリル変性ポリオルガノシロキサン 配合量 ／エチレン-プロピレン系ゴム(100部) | | 2部 | 10部 | 30部 | 5部 | 5部 | — |
| 加硫物性 | 硬 度 (JIS) | 74 | 73 | 76 | 74 | 75 | 74 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 147 | 136 | 131 | 155 | 153 | 161 |
| | 伸 び (%) | 320 | 330 | 300 | 350 | 360 | 360 |
| 摩擦係数 | 静摩擦係数 | 0.86 | 0.40 | 0.35 | 0.63 | 0.81 | 1.58 |
| | 動摩擦係数 | 0.80 | 0.28 | 0.26 | 0.60 | 0.75 | 1.22 |
| 表面状態 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | |

【0029】実施例6

アクリロニトリル-ブタジエンゴム(ニポールDN-201、日本ゼオン社製、商品名)100部に対し、ステアリン酸を1部、酸化亜鉛を5部、SRFカーボンブラックを65部、DOPを15部、アクリル変性ポリオルガノシロキサンG-1を40部配合して加圧ニーダーで充分混練後、これを8インチロール上で加硫促進剤(ノクセラーTT、大内新興社製、商品名)3部及びバイオウ0.3部と均一に混練し、ロールシート成形物を作成し、次いで155℃で30分間加圧加硫し2mm厚の加硫シートを作成した。この加硫シートについてJIS K-6301の測定方法に準じて加硫物性を測定し、その表面状態を目視及び感触で評価したあと、さらにこのシートの表面をサ※50

※サンドペーパーAA-180で研磨後、摩擦試験機ヘイドン14(新東科学社製、商品名)を用い、10φ SUS鋼球、荷重50g、引張速度100mm/分の条件で静・動摩擦係数を測定し、耐熱性は加硫シートを120℃の雰囲気中に70時間放置した後の物性を測定し評価した。さらに、耐候性は耐光性試験機FAL-5HB(スガ試験機社製、商品名)を用い、83℃にて400時間紫外線を照射後の、耐オゾン性は20%伸長、40℃で50ppmのオゾン濃度の雰囲気下で72時間放置後のそれぞれのシート表面の亀裂発生状況を目視により3段階評価した。
○: 亀裂発生少ない、△: 亀裂発生多い、×: 亀裂発生無数にあり
結果は表4に示すとおりであった。

【0030】実施例7~9

表4に示す各種のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを同表に示す配合量にしたがって配合した以外は実施例6と同様にして加硫シートを作成し、その加硫物性、静・動摩擦係数、耐熱性、耐候性、耐オゾン性についても同様にして評価し結果を表4に示した。

【0031】実施例10

アクリル変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンP-1の285部と市販NBRエマルジョン(ニポール1562、日本ゼオン社製、商品名)の固形分30%希釈品の715部を攪拌機付きの容器に仕込み60℃に加熱し、ここに硫酸ナトリウム92部を純水563部に溶解した溶液を加えてポリマーを析出させ、ろ過・水洗を繰り返してから60℃で乾燥してアクリル変性ポリオルガノシロキサンとア*

*クリロニトリル-ブタジエンゴムの共析ゴム品(以下これをK-1と略記)を得た。共析ゴムK-1の140部に対し実施例6と同様に配合し、同様にして加硫シートを作成し、その加硫物性、静・動摩擦係数、耐熱性、耐候性、耐オゾン性についても同様にして評価し結果を表4に示した。

【0032】比較例2

アクリル変性ポリオルガノシロキサンを配合しなかったほかは実施例6と同様にして加硫シートを作成し、その加硫物性、静・動摩擦係数、耐熱性、耐候性、耐オゾン性についても同様にして評価し結果を表4に示した。

【0033】

【表4】

| | | 実 施 例 | | | | | 比較例2 |
|---|----------------------------|-------|------|------|------|-------|------|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| アクリル変性ポリオルガノシロキサン 配合種 | | G-1 | G-1 | G-4 | G-5 | G-1相当 | — |
| アクリル変性ポリオルガノシロキサン 配合量 / クリロニトリル-ブタジエンゴム(100部) | | 40部 | 20部 | 10部 | 20部 | 40部 | — |
| 加硫物性 | 硬 度 (JIS) | 70 | 64 | 62 | 66 | 68 | 59 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 128 | 145 | 151 | 149 | 139 | 158 |
| | 伸 び (%) | 450 | 500 | 520 | 480 | 480 | 570 |
| 摩擦係数 | 静摩擦係数 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.32 | 0.28 | 1.45 |
| | 動摩擦係数 | 0.23 | 0.28 | 0.30 | 0.30 | 0.25 | 1.10 |
| 表 面 状 態 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | |
| 耐 候 性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 耐 オ ゾ ン 性 | | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | × |
| 耐熱性 | 硬 度 変 化 率 (%) | +2 | +3 | +4 | +4 | +1 | +7 |
| | 引張強度変化率 (%) | -5 | -8 | +5 | -10 | ±0 | +13 |
| | 伸 び 変 化 率 (%) | -18 | -22 | -23 | -25 | -15 | -36 |

【0034】実施例11

スチレン-ブタジエンゴム(JSR1500、日本合成ゴム社製、商品名)100部に対し、ステアリン酸を1.5部、酸化亜鉛を5部、HAFカーボンプラックを50部、アクリル変性ポリオルガノシロキサンG-1を10部配合※50

※して加圧ニーダーで充分混練後、これを8インチロール上で加硫促進剤(ノクセラーD、大内新興社製、商品名)0.4部、加硫促進剤(ノクセラーDM、大内新興社製、商品名)1.5部及びイオウ2部と均一に混練し、ロールシート成形物を作成し、次いで150℃で20分間加圧

13

加硫し2mm厚の加硫シートを作成した。この加硫シートについてJIS K-6301の測定方法に準じて加硫物性を測定し、その表面状態を目視及び感触で評価したあと、耐熱性は加硫シートを120℃の雰囲気中に20時間放置した後の物性を測定し評価した。さらに、耐候性は耐光性試験機FAL-5HB(スガ試験機社製、商品名)を用い、83℃にて400時間紫外線を照射後の、耐オゾン性は20%伸長、40℃で50ppmのオゾン濃度の雰囲気下で72時間放置後のそれぞれのシート表面の亀裂発生状況を目視により3段階評価した。

○: 亀裂発生少ない、△: 亀裂発生多い、×: 亀裂発生無数にあり

結果は表5に示すとおりであった。

10

*

14

*【0035】実施例12~13

表5に示す各種のアクリル変性ポリオルガノシロキサンを同表に示す配合量にしたがって配合した以外は実施例11と同様にして加硫シートを作成し、その加硫物性、耐熱性、耐候性、耐オゾン性についても同様にして評価し結果を表5に示した。

【0036】比較例3

アクリル変性ポリオルガノシロキサンを配合しなかったほかは実施例11と同様にして加硫シートを作成し、その加硫物性、耐熱性、耐候性、耐オゾン性についても同様にして評価し結果を表5に示した。

【0037】

【表5】

| | | 実 施 例 | | | 比較例 3 |
|---|----------------------------|-------|-----|-----|----------|
| | | 11 | 12 | 13 | |
| アクリル変性ポリオルガノシロキサン 配合種 | | G-1 | G-3 | G-6 | — |
| アクリル変性ポリオルガノシロキサン 配合量 / スチレン-ブタジエンゴム(100部) | | 10部 | 5部 | 20部 | — |
| 加硫物性 | 硬 度 (JIS) | 72 | 72 | 75 | 70 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 309 | 315 | 304 | 320 |
| | 伸 び (%) | 350 | 370 | 310 | 380 |
| 表 面 状 態 | | 良好 | 良好 | 良好 | |
| 耐 候 性 | | ○ | ○ | ○ | △ |
| 耐 オ ゾ ン 性 | | ○ | △ | ○ | × |
| 耐熱性 | 硬 度 変 化 率 (ポイント) | +2 | +3 | +2 | +7 |
| | 引張強度変化率 (%) | -13 | -21 | -15 | -33 |
| | 伸 び 変 化 率 (%) | -18 | -25 | -13 | -46 |

【0038】

【発明の効果】本発明により、摺動性、耐摩耗性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性に極めて優れ、ブリードも極め※

40※で小さいので、外觀不良や加工性不良、他部材への汚染のない成形品が得られるゴム組成物が提供された。